

WATER ABSORPTIVE RESIN AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP2196802 (A)

Publication date: 1990-08-03

Inventor(s): KIMURA KAZUMASA; NAGASUNA KINYA; KAKUNAGA NORISUKE; NANBA TAKASHI; SHIMOMURA TADAO +

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND +

Classification:


- **international:** C08F2/32; C08F8/00; C08F2/32; C08F8/00; (IPC1-7): C08F2/32; C08F8/00

- **European:**

Application number: JP19890163805 19890628

Priority number(s): JP19880164940 19880704

Also published as:

 JP6025209 (B)

Abstract of JP 2196802 (A)

PURPOSE:To obtain the subject resin having a narrow particle size distribution, a high water absorptivity, an excellent speed of water absorption and sucking force and useful as medical supplies, a water-retention agent, etc., by carrying out crosslinking treatment of the surface of a powdery polymer having specified particle size and particle-size distribution.; **CONSTITUTION:**An aqueous solution of a water-soluble ethylenic unsaturated monomer with ≥ 15 cps viscosity measured by Brookfield rotational viscometer (25 deg.C and 0.6rpm) is dispersed-suspended in a polymerization-inactive hydrophobic organic solvent using a sucrose fatty acid ester and/or a polyglycerol fatty acid ester as a dispersant and the resultant dispersion-suspension is polymerized using a radical polymerization initiator to prepare a powdery polymer having 100-600 μ m average particle size, preferably 100-1000 μ m major axis of the particle, preferably 10-2000 μ m minor axis thereof and ≤ 0.35 logarithmic standard deviation sigma_{max} of particle-size distribution. The surface of the prepared powdery polymer is subjected to crosslinking treatment, thus obtaining the objective resin.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-196802

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 8/00
2/32
8/00

識別記号

MFV
MCE
MFX

庁内整理番号

7921-4J
7107-4J
7921-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)8月3日

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全15頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-163805

⑰ 出 願 平1(1989)6月28日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)7月4日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-164940

㉑ 発 明 者 木 村 和 正 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 長 砂 欣 也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉓ 発 明 者 角 永 憲 資 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉔ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径が100～600 μ m、粒径分布が対数標準偏差値 $\sigma \leq 0.35$ 以下であって、粒子表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂。

2. 粒子の平均長径と平均短径の比が1.5～2.0で角を有しない非球状であって、粒子表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂。

3. クレーム2において、粒子の長径が100～10,000 μ m、短径が10～2,000 μ mである吸水性樹脂。

4. 平均粒径が100～600 μ m、粒径分布が対数標準偏差値 $\sigma \leq 0.35$ 以下の重合体粉体の表面を架橋処理する吸水性樹脂の製造方法。

5. 粒子の平均長径と平均短径の比が1.5～2.0で角を有しない非球状の重合体粉体の表面を架橋処理する吸水性樹脂の製造方法。

6. クレーム4または5において、重合体粉体

の含水率が10重量%未満である吸水性樹脂の製造方法。

7. クレーム4、5または6において、重合体粉体が、ブルックフィールド回転粘度計(25℃, 0.6rpm)による粘度が15cps以上の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/またはポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて、重合不活性な疎水性有機溶剤中に分散・懸濁させ、ラジカル重合開始剤で重合させることにより得られたものである吸水性樹脂の製造方法。

8. クレーム7において、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を15～5,000cpsに調整するようにする吸水性樹脂の製造方法。

9. クレーム7において、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を5,000～1,000,000cpsに調整し、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルのみを用いるようにする吸水性樹脂の製造方法。

10. クレーム4、5、6、7、8または9に

において、架橋処理に当たり、架橋剤として重合体の官能基に対し反応性の基を分子内に2個以上有するものを用いるようにする吸水性樹脂の製造方法。

11. クレーム10において、架橋剤は、これを水および親水性有機溶剤と混合してなる処理溶液の形で用いるようにする吸水性樹脂の製造方法。

12. クレーム11において、処理溶液中の架橋剤、水および親水性有機溶剤の配合割合を、重合体粉体に対してそれぞれ0.005~20重量%、0.1~5重量%、0.01~6重量%となるようにする吸水性樹脂の製造方法。

13. クレーム11または12において、重合体粉体を処理溶液と混合した後、40~250℃で加熱して、前記重合体粉体の表面を架橋処理するようにする吸水性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂とこれを製造する方法に関

468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(日本特許公開-昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(日本特許公告-昭53-15959号)、またはこれらの架橋体やポリアクリル酸部分中和物架橋体(日本特許公開-昭55-84304号)等がある。ところで、吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸水倍率や優れた吸水速度、含水膨潤ゲルの高いゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸いあげるための優れた吸引力等があげられる。これらの吸水特性は従来バランスを欠いていた。すなわちこれらの特性間の関係は必ずしも正の相関を示さず、特に吸水倍率と吸水速度、ゲル強度および吸引力とは相反する関係にあり、吸水倍率の高いものほど他の諸物性が低下してしまうという傾向にあった。また、吸水倍率の高いものの中には水性液体に接した場合にいわゆる“ママコ”を形成してしまい、吸水性樹脂粒子全体に水が拡散せず、吸水速度が極端に低

するものであり、更に詳しくは、特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布の狭い表面が均一に改質された吸水性樹脂、特に吸水倍率、吸水速度、吸引力、ゲル強度等に優れ、かつこれら吸水特性間のバランスに優れるとともに、水可溶性の樹脂(以下、水可溶成分という。)の溶出の少ない、衛生材料等として好適な吸水性樹脂および該吸水性樹脂の製造方法に関するものである。さらに本発明は角を有しない非球状であって取扱性に優れ、表面が改質された新規な吸水性樹脂および該吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

〔従来の技術およびその課題〕

従来、生理綿、紙おむつその他の体液を吸収する衛生材料の吸収体として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、たとえばデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(日本特許公告-昭49-43395号)、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物(日本特許公開-昭54-125

下するというものもあった。また、吸水性樹脂に含まれる前記水可溶成分は、これらの吸水性樹脂を衛生材料の吸収体中等に使用する場合、吸収体の吸収容量や吸収体中の液の拡散等に影響を与え、特に高い吸水倍率をもつ吸水性樹脂ほど水可溶成分の溶出量が多く、衛生材料として好適に使用できないという問題が生じていた。

上記特性をバランスよく改良する方法としては、得られた吸水性樹脂の表面を架橋して、該吸水性樹脂自体が有する吸水倍率を損うことなく、吸水速度等の性能を改良する方法が提案されている。たとえば吸水性樹脂を水の存在下親水性有機溶剤または疎水性有機溶剤中に分散させ、架橋剤(水溶液)を加えて反応させる方法(日本特許公告-昭61-48521号、同昭60-18690号)や吸水性樹脂粉体に架橋剤または架橋剤を含む液状混合物を混合して加熱処理する方法(日本特許公開-昭58-180233号、同昭59-189103号、同昭61-169903号)等である。この場合、架橋剤の吸水性樹脂表面へ

の均一分散と表面近傍への適度な浸透が重要であり、かつそのプロセスが工業的に有利なものであることが好ましい。

ところが上記従来の方法はその点で問題があった。すなわち前者の吸水性樹脂粉体を溶剤中に分散させて架橋反応を行なわせる方法では多量の溶剤を必要とし、その回収プロセス等が工業的に不利である。特に疎水性有機溶剤中で行う場合には架橋剤の樹脂表面への分布が不均一になりやすくそのため表面の架橋も不均一になりやすい。一方、後者の吸水性樹脂粉体と架橋剤を含む液状混合物とを混合して加熱処理する方法は、工業的には非常に有利な方法であるが、吸水性樹脂粉体の粒径が小さい場合やその粒径分布が広い場合には該吸水性樹脂粉体に混合する液状混合物組成によって粉体同士が会合して大きな塊を生じ、均一な表面の架橋が施されにくい場合があった。さらにこれらの処理を行うことにより吸水速度、吸引力等の物性はある程度改善できるものの、まだ不十分であり、特に水可溶成分の溶出がほとんど防止さ

れていなかった。このように吸水性樹脂の吸水諸物性をバランス良く改良する上では充分満足できる方法はこれまでのところなかったのである。

[課題を解決するための手段および方法]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明に達したのである。

すなわち、本発明は

平均粒径が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 、粒径分布が対数標準偏差値 σ が 0.35 以下であって、粒子表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂およびその製造方法に関するものであり、

又、もう1つは

粒子の平均長径と平均短径の比が $1.5 \sim 20$ で角を有しない非球状であって、粒子表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂およびその製造方法に関するものである。

本発明の吸水性樹脂は表面が均一に改質されているので、吸水倍率、吸水速度、吸引力、ゲル強度に優れ、水可溶成分が少ない。さらに、平均長

径と平均短径の比が $1.5 \sim 20$ である吸水性樹脂は取り扱い性も良好である。

本発明の吸水性樹脂の製造方法は平均粒径が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 、粒径分布が対数標準偏差値 σ が 0.35 以下の吸水性重合体粉体、ないしは粒子の平均長径と平均短径の比が $1.5 \sim 20$ で角を有しない非球状である吸水性重合体粉体の表面を架橋するものである。

本発明に用いる上記平均粒径、粒径分布を有する吸水性重合体粉体を得る方法としては水溶性エチレン性不飽和単量体を水溶液重合を行なった後、上記平均粒径、粒径分布の範囲内に入るように粉砕、分級する方法や水溶性エチレン不飽和単量体を特定の条件下に逆相懸濁重合を行なう方法等が例示されるが収率よく上記平均粒径、粒径分布または新規な形状を有する吸水性重合体粉体を得ようとする場合には、水溶性エチレン性不飽和単量体又はその水溶液を疎水性有機溶剤中に懸濁・分散させてラジカル重合開始剤により逆相懸濁重合を行なう際に、水溶性エチレン性不飽和単量体

水溶液の粘度をブルックフィールド回転粘度計(25°C 、 0.6 rpm)による粘度が 15 cps 以上のものを選ぶとともに、分散剤としてショ糖脂脂肪酸エステル及び/又はポリグリセリン脂肪酸エステルを使用する系が最も好ましい。

上記の製造方法を実施する場合において、上記のごとく定義される粘度を $15 \sim 5,000 \text{ cps}$ に調整するようにすれば、平均粒径が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ で、粒径分布をあらわす指標(対数標準偏差値) σ が 0.35 以下の重合体粉体を得ることが出来る。

さらに、上記の製造方法を実施する場合において、上記のごとく定義される粘度を $5,000 \sim 1,000,000 \text{ cps}$ に調整するようにし、かつ分散剤としてショ糖脂脂肪酸エステルのみを用いるようにすれば、粒子の平均長径と平均短径の比が $1.5 \sim 20$ の範囲にある、角を有しない非球状の重合体粉体を収率よく得ることが出来る。

本発明に用いる重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体の例としてはアクリル酸、メタ

クリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性単量体やその塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のカチオン性単量体やその4級化物等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メ

タ)アクリルアミド-2-メチルプロパ^{ニル}ンスルホン酸及びそれらの塩、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその4級化物、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート並びに(メタ)アクリルアミドからなる群より選ばれた1種又は2種以上のものである。単量体水溶液中の単量体濃度は一般に広い範囲にわたって可変であるが20重量%以上～飽和濃度までが望ましい。

本発明に用いる吸水性重合体粉体は、架橋剤を用いない自己架橋型のものや、重合時に2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋剤を少量共重合させたものであっても良い。

これらの架橋剤の例としては、重合性不飽和基を有するものとしては、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレ

ートメタクリ^{レート}、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル(メタ)アクリレート、反応性官能基を有するものとしては、例えば不飽和単量体がカルボキシル基を有する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル

、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の如き多価グリシジル化合物類；2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア等の如き多価アジリジン類；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の如き多価アミン類；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の如き多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の如き多価金属塩類；などを例示す

ることができる。反応性等を考慮した上で、これらの架橋剤は2種以上混合して使用してもよいが、通常、重合性不飽和基を有する架橋剤を必須成分として用いたものがより好ましい。これらの架橋剤の使用量は、一般に水溶性エチレン性不飽和単量体に対して0.01~1.0モル%程度である。

本発明に好適に使用できる重合体を得るには水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液粘度を15 cps以上に調整し、かつ分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/又はポリ^リセリン脂肪酸エステルを用い逆相懸濁重合する方法がもっとも好ましいが、この場合水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を、ブルックフィールド回転粘度計(25℃、0.6 rpm)で測定した粘度(以下、単に粘度という。)が、15 cps以上となるように調整しておくことが必要である。粘度が15 cpsよりも低いと、重合を行っても得られる平均粒径が小さく、かつその粒径分布も広いものとなる。

ましくは0.30以下^{以下}という従来の方法では得られなかった狭い粒径分布を有する重合体を得られるのである。

他方、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を5,000~1,000,000 cpsの範囲に調整したときには、攪拌の条件にもよるが、下記のように定められる、粒子の平均長径と平均短径の比が1.5~2.0の範囲にあり、角を有しない非球状の、たとえば、ウインナーソーセージ状の粉体^{重合体粉体の}が得られる。この重合体は、長径が100~10,000 μm、好ましくは1000~10,000 μm、短径が10~2000 μm、好ましくは100~2000 μmであり、かつ、上述のように平均長径と平均短径の比が1.5~2.0の範囲内にあるから、基材からの脱落がおきにくい等の点で極めて取り扱い性が良く、様々な基材との組み合わせの範囲も広がる。この新規な形状を有する^{重合体粉体の}形状を被覆するための径は、以下の様に定められる。

又、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を15~5000 cps内でコントロールすることにより、その粘度に応じて、平均粒径が100~600 μmの範囲内でかつその粒径分布が非常に狭い本発明に好適に利用できる球状の重合体を得ることができる。また、一般に同一条件では単量体水溶液の粘度が高くなるほど得られる樹脂の平均粒径が大きくなり、粘度を調整するという簡単な操作によって種々の平均粒径のものが得られる。得られる重合体粉体の好ましい平均粒径はその用途に応じて異なるがたとえば衛生材料に用いる場合には平均粒径が通常100~600 μm、好ましくは150~400 μm程度であり、その場合には単量体水溶液の粘度を15~5000 cps、好ましくは20~3000 cpsに調整することにより得られる。このようにして得られた重合体粉体は、しかもその粒径分布が非常に狭いものである。たとえば粒径分布を対数確率紙にプロットした場合、その分布の均一性をあらわす指標となる対数標準偏差値σの値が0.35以下、好

←長径→



↑短径

上記5,000 cps以上の粘度範囲内であっても、粘度が5,000~20,000 cpsでは、非球状重合体と球状重合体が混在し、粘度が20,000 cpsより高くなると、ほぼ非球状重合体のみが得られる。なお、粘度が1,000,000 cpsよりも高いと、単量体水溶液を反応器に供給する場合に困難を伴うことがある。

上記のような粘度調整に用いることのできる増粘剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリアクリル酸架橋体、ポリアクリル酸(部分)中和物架橋体、デキストリン、アルギン酸ナトリウム等をあげることができるが、好ましくはヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルア

ミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリアクリル酸（部分）中和物架橋体である。水溶性のポリアクリル酸（部分）中和物を用いる場合は、その5%水溶液の粘度が30 cps以上のものが好ましい。又、架橋体の如き水不溶性のものを用いる場合は、その粒径が30 μm程度以下の粉末状のものが好ましい。

これらの増粘剤を用いて所定の粘度に水溶液を増粘するためには、その単量体の種類、濃度、増粘剤の分子量によっても異なるが、増粘剤を単量体に対して一般に0.05～20重量%の範囲で使用するのが好ましい。

又、この場合に使用される分散剤は、ショ糖脂肪酸エステル及び／又はポリグセリン脂肪酸エステルである。ショ糖脂肪酸エステルとしては、ショ糖とステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸等から選ばれた1種以上の脂肪酸とのモノ、ジ及びトリエステル等が挙げられる。他方、ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、縮合度が10以下のポリグセリンとステアリン酸

、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸等から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸とのモノ、ジ及びトリエステル等があげられる。これらの非イオン系界面活性剤の中でも、特にHLBが2～6のものが好ましい。分散剤の使用量は、一般に水溶性エチレン性不飽和単量体に対し、0.05～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

なお、本発明に好適に利用できる重合体の1つである、角を有しない非球状の吸水性重合体を得るためには、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルのみを用いる必要があり、他の分散剤ではこのような得意な形状の吸水性樹脂は得られない。

本発明に用いる重合体粉体を得るために、上記のごとく逆相懸濁重合を採用する際、使用する非重合性の疎水性有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素類；ベンゼン、エチルベンゼ

ン、トルエン、キシレン等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素類；クロルベンゼン、ブロムベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類があげられ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用できるが、特に好ましくは、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、四塩化炭素である。

有機溶剤と水溶性エチレン性不飽和単量体の比率は、重合熱の除去、温度のコントロール、又は安定な分散性の点から、一般に、1:1～5:1が適当である。

ラジカル重合開始剤としては、当該分野に常用されるものであれば制限なく使用することができるが、特に水溶性のものが好ましい。具体的には例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩等

のアゾ化合物等があげられる。これらの重合開始剤は、2種以上混合して使用することも可能であり、更には亜硫酸塩、l-アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤を用いることもできる。

本発明に用いる吸水性重合体を得るために上記のような逆相懸濁重合を行なった場合は重合後乾燥工程を経るようになれば、得られた重合体をビーズ状又はソーセージ状の粉体として取り出すことができる。この乾燥工程としては、重合に用いた疎水性有機溶剤との共沸で水を留去する方法や、含水ゲル状物を濾過後、通常の熱風乾燥器、減圧乾燥器や流動床乾燥器により乾燥する方法等がある。

又、本発明に用いることのできる重合体粉体を得るためには上述した逆相懸濁重合のみならず、公知の方法で行なった水溶液重合により得られた含水ゲルを乾燥、粉碎、分級する際に平均粒径が100～600 μm、粒径分布が対数標準偏差値σが0.35以下になるように調整してもよ

い。

本発明の製造方法は上記した方法に基づいて得られた特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布の狭い^{重合体}および／又はソーセージ状の重合体を従来公知の方法で表面処理することにより、重合体表面を均一に改質するものである。

表面処理のより好ましい方法としては、含水率10%未満になるまで乾燥した重合体粉体を該重合体粉体中の官能基に対して反応性の基を分子内に2個以上有する架橋剤0.005～20重量%（対重合体粉体）と混合した後、加熱反応させ、該重合体粉体の表面近傍を均一に架橋させるものである。架橋剤と重合体粉体の混合時、水および親水性有機溶剤を含んでいても良い。

この表面架橋処理行なうにあたり、その処理条件を下記特定のものに選べば処理効果をすぐれたものとし、プロセス的にも有利にすることができる。すなわち、含水率10%未満の重合体粉体を、架橋剤、水及び親水性有機溶剤を該重合体粉体に対してそれぞれ0.005～20重量%、0.

吸水倍率が小さくなることがある。

本発明において用いることのできる架橋剤としては、重合体の有する官能基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは親水性、より好ましくは水溶性の化合物であり、例えば重合体が官能基としてカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する場合は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジル

1～5重量%および0.01～6重量%となる量で含む処理溶液と混合し、該重合体粉体の表面近傍を架橋させるという方法である。

前記手順で得られた特定範囲の平均粒径をもち、かつ粒径分布の狭い重合体粉体を架橋剤を含む特定組成の処理溶液と混合する場合には混合時に塊が全く発生せず、該処理溶液が重合体粉体の表面に均一分散すると共に該粉体の表面近傍へ適度に浸透して、均一で効率良く表面近傍を架橋できる。こうして吸水倍率が高く優れた吸水速度および吸引力をもち、かつ水可溶成分の樹脂からの溶出量の非常に少ない、衛生材料として好適な吸水性樹脂が得られる。本発明の吸水性樹脂の製造方法においては、先ず先述した逆相懸濁重合等によって得られた重合体の含水率を、先に述べたのと同様の乾燥工程により10%未満、好ましくは7%未満にしておくことが必要である。含水率が10%以上の場合は架橋剤や架橋剤を含む処理溶液と混合した場合、混合性が劣る他に架橋剤が樹脂内部に過度に浸透して、得られる吸水性樹脂は

エーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の如き多価グリシジル化合物類；2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア等の如き多価アジリジン類；エピクロロヒドリン、α-メチルクロロヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジイソシアネート等の如き多価アミン類；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の如き多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の如き多価金属塩類などを

例示することができる。特に好ましくは多価アルコール、多価グリシジル化合物類、多価アミン類、多価金属塩類である。これらの架橋剤の使用量は、重合体粉体に対して0.005～20重量%、好ましくは0.005～5重量%、より好ましくは0.01～1重量%で用いる。この量が0.005重量%未満の場合には表面処理効果があらわれず、また20重量%を超えて使用し、~~架橋~~架橋剤の使用量にみあった効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

また、本発明では架橋剤を重合性粉体と混合する場合、水および親水性有機溶剤を含む処理溶液を用いるのが処理効果を高める上でより好ましい。この場合処理溶液を構成する水の量は重合体粉体に対して0.1～5重量%である。この量が0.1重量%未満の場合は架橋剤の粉体表面近傍への適度な浸透が困難となり、表面架橋層が適度に形成されず、また5重量%を超えると過度に浸透して吸水倍率が小さくなる場合がある。

また処理溶液を構成する親水性有機溶剤として

は架橋剤を溶解させ、吸水性樹脂の性能に影響をおよぼさないものであれば特に制限されない。そのようなものとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。該親水性有機溶剤の使用量は重合体粉体に対して0.1～6重量%である。該親水性有機溶剤の使用量が0.1重量%未満の場合は、重合体と処理溶液との混合が不均一になる場合がある。また6重量%を超える量を用いても使用量に見合った効果は得られず、コストの上昇を招くだけであり、工業的に好ましくない。親水性有機溶剤の種類にもよるが一般に重合体粉体に対し0.3～4重量%で用いるのが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の吸水性樹脂は特定範囲の平均粒径をもち、かつその粒径分布も狭いものであり、高い吸水倍率、優れた吸水速度および吸引力を有し、かつ樹脂内部に存在する水可溶成分の樹脂表面からの溶出が非常に少なく、衛生材料として用いた場合、特に液の拡散性や安全性に優れたものである。このような吸水性樹脂は上述した如く、増粘剤により特定粘度に調整された水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、分散剤としてショ糖脂肪酸エステル及び／又はポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて逆相懸濁重合させ、得られた重合体を乾燥し、特定組成の架橋剤を含む処理溶液と混合、加熱する場合において最も収率よく、効果的に製造可能となるのである。またこの場合の表面部分を処理する方法は多量の有機溶剤を必要としないため、経済的・工業的にも有利な方法であり、衛生材料、各種保水剤として安全性の高い優れた吸水性樹脂を、製法的にも非常に有利な方法で得ることが可能となった。

本発明において重合体粉体に架橋剤を含む処理溶液を混合する方法としては重合体粉体に該処理溶液を噴霧或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、捏和機を用いることができる。例えば円筒型混合機、二重円錐型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動化型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機、双腕型捏和機、インターナルミキサー、マラー型捏和機、ロールミキサー、スクリュウ型押出機等である。重合体粉体にこれらの架橋剤を含む処理溶液を混合して得られた混合物を加熱するには、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができる。例えば溝型攪拌乾燥器、回転乾燥器、円盤乾燥器、捏和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器、誘電加熱乾燥器等である。加熱処理温度は40～250℃、好ましくは80～200℃の範囲である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが本発明の範囲は、これらの実施例にのみ限定されるものではない。また、実施例中に特にことわりのない限り%は重量%を、部は重量部を示すものとする。

なお、吸水性樹脂の吸水性能は、以下に示す方法により測定した。

(1) 平均粒径及び粒径分布

平均粒径は、JIS標準ふるい(20メッシュ、32メッシュ、48メッシュ、60メッシュ、100メッシュ、145メッシュ、200メッシュ、300メッシュ)を用いて重合体粉体を篩分級した後、残留百分率Rを対数確率紙にプロットし、R=50%に相当する粒径を平均粒径とした。

又、粒径分布は、その指標として下記の式であらわされる対数標準偏差値 σ を用いた。ここでは、 σ の値が小さいほど粒径分布が狭いことを意味する。

$$\sigma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right)$$

(x_1 はR=84.1%、 x_2 はR=15.9%のときのそれぞれの粒径)

(2) 吸水倍率

吸水性樹脂0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して10分と30分後に、このティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りした後、その重量を測定し、以下の式で吸水倍率を算出した。尚、ティーバッグ式袋のみを浸漬した場合の吸水重量をブランクとした。

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = \frac{\text{吸液後の重量} - \text{ブランク}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

(3) 吸水速度

人工尿(尿素1.9重量%、塩化ナトリウム0.8重量%、塩化カルシウム0.1重量%、硫酸マグネシウム0.1重量%含有)20ml中に吸

水性樹脂1.0gを加え、吸水性樹脂がすべての人工尿を吸収して膨潤ゲルの流動性がなくなるまでの時間をもって吸水速度とした。

(4) 吸引力

ティッシュペーパー(55mm×75mm)の上に人工尿20mlを加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、吸水性樹脂1.0gを置いた。10分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。また同時に加えた吸水性樹脂のママコの有無を観察した。

(5) 樹脂表面から溶出する水可溶成分量

不織布、綿状バルブ、吸水紙および防水フィルムからなる市販の子供用紙おむつ(重量72g)を半分に切り、ポリマー2.5gを綿状バルブと吸水紙の間に均一に散布し、上記人工尿120mlを加えて37℃で16時間放置した。16時間後ポリマー上部の綿状バルブのみをとり、1000mlの純水でこのバルブに移行した水可溶成分を抽

出し、濾紙で濾過した後、濾液中のポリマー分を酸-塩基滴定により測定して、吸水性樹脂に対する全溶出水可溶成分量(重量%)を求めた。

実施例1

攪拌機、遠流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ろうとを付した2ℓの四つ口セバラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤としてのショ糖脂肪酸エステル(第一工業製薬製、DK-エステルF-50、HLB=6)4.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらにヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業製、HEC-ダイセルEP-850)0.53gを溶解させ、モノマー濃度35重量%、粘度40cpsのモノマー水溶液を調整した。このモノマー水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加え

て溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。

次いでこのフラスコ内の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて230rpmで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後シクロヘキサンとの共沸脱水により含水ゲル中の水を除去した後、濾過し、80℃で減圧乾燥し、球状の重合体粉体〔A01〕を得た。得られた重合体粉体〔A01〕の含水率は5.6%であった。

該重合体粉体〔A01〕100部にジエチレングリコール0.3部、水4部、イソプロパノール0.5部からなる処理溶液をバドル型混合機で混合した。混合時には大きな塊が全く発生せず、混合物を20メッシュの金網（目開き840μm）に通したところ、すべての混合物が通過した。得られた混合物をバドルドライヤーで180℃、1時間加熱処理することにより吸水性樹脂〔A11〕を得た。得られた吸水性樹脂〔A11〕の諸特性につ

ト（花王製、ステップRP-6）3.5gを用いた以外は実施例1と同様に重合を行ない、球状の重合体粉体〔A03〕を得た。得られた重合体粉体〔A03〕の含水率は6.3%であった。

該重合体粉体〔A03〕100部にエピクロルヒドリン0.08部、水2部、メタノール4部からなる処理溶液をV型混合機で混合した。混合物を20メッシュの金網に通したところ、すべての混合物が通過し混合時の塊の発生はなかった。得られた混合物をバドルドライヤーで100℃、1時間加熱処理することにより吸水性樹脂〔A13〕を得た。その諸性能の測定結果を表-1に示した。

実施例4

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付した2ℓの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤としてショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬製、DK-エステルF-20）4.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追

いては表-1にまとめて示した。

実施例2

増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業製、SP-600）を2.2gを用いた以外は実施例1と同様の条件で重合を行った。モノマー水溶液の粘度は800cpsで、得られた球状重合体粉体〔A02〕の含水率は6.8%であった。

該重合体粉体〔A02〕100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、水3部、メタノール6部からなる処理溶液をバドル型混合機で混合した。混合物を20メッシュの金網に通したところ、すべての混合物が通過した。得られた混合物をバドルドライヤーで100℃、1時間加熱処理することにより吸水性樹脂〔A12〕を得た。その諸性能の測定結果を表-1に示した。

実施例3

分散剤としてヘキサグリセリン縮合リシノレー

い出した。

別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム65.8g、アクリル酸21.6gおよびポリエチレングリコールジアクリレート（n=14）0.076g及び増粘剤としてポリアクリル酸ナトリウム（日本触媒化学工業製、アクアリックOM-100、25℃、5%水溶液の粘度150cps）1.5gをイオン交換水250gに溶解させ、粘度20cpsのモノマー水溶液を調整した。

次いで過硫酸ナトリウム0.12gを加えて溶解させた後は実施例1と同様の操作を行ない、球状の重合体粉体〔A04〕を得た。得られた重合体粉体〔A04〕の含水率は4.8%であった。

該重合体粉体〔A04〕100部にグリセリン1部、水5部、イソプロパノール1部からなる処理溶液をバドル型混合機で混合した。混合物は20メッシュの金網をすべて通過し、混合時の塊の発生はなかった。その後、得られた混合物をバドルドライヤーで180℃、1.5時間加熱することにより吸水性樹脂〔A14〕を得た。その諸性能の

測定結果を表-1に示した。

実施例5

実施例4において増粘剤としてポリアクリル酸ナトリウム（日本触媒化学工業㈱製 アクアリックFH、25℃、1%水溶液の粘度 2×10^4 cps）1.0gを用いた以外は実施例4と同様の操作を行ない、含水率5.8%の重合体粉体〔A05〕を得た。この時のモノマー水溶液の粘度は27 cpsであった。

得られた重合体粉体〔A05〕100部にグリセリンジグリシジルエーテル0.05部、水4部、エタノール0.8部からなる処理溶液をリボン型混合機で混合した。混合物は20メッシュの金網をすべて通過し、混合時の塊の発生はなかった。得られた混合物を流動床乾燥器中、100℃、1時間加熱することにより吸水性樹脂〔A15〕を得た。

実施例6

実施例1においてモノマー水溶液に加えるヒド

あった。

この重合体粉体〔A07〕を実施例1と同様に表面架橋処理して吸水性樹脂〔A17〕を得た。吸水性樹脂の諸性能については表-1にまとめて示した。

実施例8

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ろうとを付した2ℓの四つ口セバラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤としてシロ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬㈱製、DK-エステルF-50、HLB=6）4.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらに増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルEP-850）3.2gを溶解させ、モノマー濃度3

ロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルEP-850）の量を1.6gに変更し、モノマー水溶液の粘度を2000 cpsに調整した以外は実施例1と同様の条件で重合を行ない、全てが球状の重合体粉体〔A06〕を得た。得られた重合体粉体〔A06〕の含水率は6.4%であった。

この重合体粉体〔A06〕を実施例1と同様に表面架橋処理して吸水性樹脂〔A16〕を得た。吸水性樹脂の諸性能については表-1にまとめて示した。

実施例7

実施例2においてモノマー水溶液に加えるヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルSP-600）の量を0.3gとし、モノマー水溶液の粘度を17 cpsに調整した以外は実施例2と同様の条件で重合を行ない、全てが球状の重合体粉体〔A07〕を得た。得られた重合体粉体〔A07〕の含水率は5.9%で

5重量%、粘度35,000 cpsのモノマー水溶液を調整した。このモノマー水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。

次いで、このフラスコ内の単量体水溶液を上記セバラブルフラスコに加えて230 rpmで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後シクロヘキサンとの共沸脱水により含水ゲル中の水を留去し、濾過した後80℃で減圧乾燥し、平均長径3000μm、平均短径550μmである、やや細長いウイナーソーセージ状の重合体粉体〔A08〕を得た。

この重合体粉体を実施例1と同様に表面架橋処理して吸水性樹脂〔A18〕を得た。

実施例9

増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ダ

イセル化学工業製、EP-850)の量を5.3gに変更した以外は実施例2と同様の条件で重合を行った。モノマー水溶液の粘度は240,000cpsであった。重合終了後共沸脱水して濾過し80℃で減圧乾燥し、平均長径3500μm、平均短径600μmである、細長いウイナーソーセージ状の重合体粉体[A09]を得た。

この重合体粉体を実施例2と同様に表面架橋処理して吸水性樹脂[A19]を得た。

実施例10

アクリル酸ナトリウム141g、アクリル酸36.1gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.118gをイオン交換水329gに溶解し、過硫酸アンモニウム0.68gおよび亜硫酸水素ナトリウム0.025gを用いて窒素雰囲気中55~80℃で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を180℃の熱風乾燥機で乾燥後、ハンマー型粉砕機で粉砕し、28メッシュ金網を通過し、60メッシュ金網

を通過しない部分をとり破砕状の重合体粉体[A010]を得た。

この重合体粉体[A010]を実施例1と同様に表面架橋処理して吸水性樹脂[A010]を得た。

比較例1

実施例1の重合体粉体[A01]については諸性能を測定し、表-1に示した。

比較例2

実施例1において分散剤としてショ糖脂肪酸エステル~~の代わりに~~ソルビタンモノステアレート(花王製、レオドールSP-S10)3.5gを用いた以外は実施例1と同様の重合を行ない、含水率6.2%、平均粒径80μm、 $\sigma/\bar{x}=0.43$ の比較用重合体粉体[B01]を得た。

得られた比較用重合体粉体[B01]を実施例1と同じ処理溶液とパドル型混合機で混合した。混合時に20メッシュの金網を通過しない塊が8.6%生成した。得られた20メッシュの金網を通

比較例4

実施例1において分散剤としてショ糖脂肪酸エステル~~の代わりに~~テトラグリセリンモノステアレート(理研ビタミン製、ボエムJ-4010)4.0gを用いたヒドロキシエチルセルロースをモノマー水溶液に添加しない以外は同様の操作を行ない、含水率5.9%、平均粒径150μm、 $\sigma/\bar{x}=0.40$ の比較用重合体粉体[B03]を得た。

得られた比較用重合体粉体[B03]を実施例1と同じ処理溶液とパドル型混合機で混合した。混合時に20メッシュの金網を通過しない塊が7.6%生成した。得られた混合物をパドルドライヤーで180℃、1時間加熱処理することにより比較用吸水性樹脂[B13]を得た。その諸性能の測定結果を表-1に示した。

比較例5

実施例8の重合体粉体[A08]については諸性能を測定し、表-1に示した。

比較例3

実施例1においてヒドロキシエチルセルロースをモノマー水溶液に添加しない以外は同様の操作を行ない、含水率4.7%、平均粒径100μm、 $\sigma/\bar{x}=0.41$ の比較用重合体粉体[B02]を得た。この時モノマー水溶液の粘度は7cpsであった。

得られた比較用重合体粉体[B02]を実施例2と同じ処理溶液をパドル型混合機で混合した。混合時に20メッシュの金網を通過しない塊が8.2%生成した。得られた混合物を流動層乾燥器で100℃、1時間加熱処理することにより比較用吸水性樹脂[B12]を得た。その諸性能の測定結果を表-1に示した。

比較例 6

実施例 10 において 28 メッシュ金網を通過する部分のみをとり比較用重合体粉体 [B04] を得た。

この比較用重合体粉体を実施例 1 と同様に表面架橋処理して比較用吸水性樹脂 [B14] を得た。

表 - 1

	得られた吸水性樹脂	平均粒径 (μm)	粒径分布 %	塊の量 (%)	吸水倍率 (g/g)		吸水速度 (秒)	吸引力 (g)	ママコの生成 *	水可溶成分 (%)
					10分	30分				
実施例 1	吸水性樹脂 (A11)	400	0.16	0	59	65	21	18.0	○	0.15
" 2	" (A12)	500	0.11	0	54	60	33	17.9	○	0.08
" 3	" (A13)	300	0.15	0	57	63	28	18.8	○	0.12
" 4	" (A14)	350	0.18	0	60	67	22	18.7	○	0.07
" 5	" (A15)	350	0.17	0	59	65	19	18.2	○	0.05
" 6	" (A16)	550	0.19	0	47	64	42	17.6	○	0.09
" 7	" (A17)	150	0.24	0	52	60	18	18.2	○	0.13
" 8	" (A18)	ソーセージ状		0	36	51	52	16.2	○	1.21
" 9	" (A19)	"		0	38	54	49	16.3	○	0.99
" 10	" (A110)	280	0.16	0	43	62	38	17.8	○	1.82
比較例 1	重合体粉体 (A01)	400	0.16	—	44	62	65	13.2	○	4.20
" 2	比較用吸水性樹脂 (B11)	80	0.43	8.6	45	56	49	15.2	△	3.50
" 3	" (B12)	100	0.41	8.2	41	53	45	15.1	△	3.10
" 4	" (B13)	150	0.40	7.6	43	55	47	14.8	△	3.30
" 5	重合体粉体 (A08)	ソーセージ状		—	28	50	97	11.3	○	4.90
" 6	比較用吸水性樹脂 (B14)	230	0.58	3.5	38	59	49	15.0	△	5.10

* ○ ママコの生成まったくなし

○ ママコの生成ほとんどなし

△ わずかにママコが生成

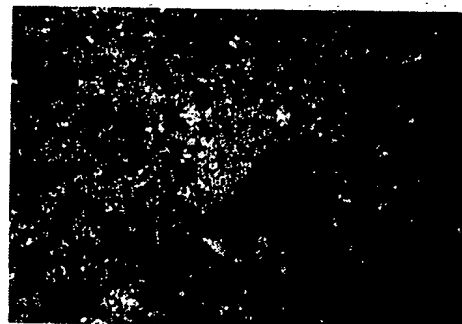
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例6で得られた吸水性樹脂(A16)
粒子構造を歪めず
の電子顕微鏡写真である。

第2図は実施例8で得られたウインナーソーセ
粒子構造を歪めず
ージ状吸水性樹脂(A18)の電子顕微鏡写真であ
る。

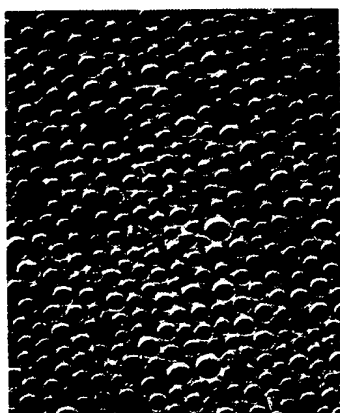
第3図は比較例3で得られた比較用吸水性樹脂
粒子構造を歪めず
(B12)の電子顕微鏡写真である。

第3図



特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1図



第2図



第1頁の続き

⑫発明者	難波	多加志	大阪府吹田市西御旅町5番8号	日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
⑬発明者	下村	忠生	大阪府吹田市西御旅町5番8号	日本触媒化学工業株式会社中央研究所内